

Nuevos materiales multifuncionales derivados de polianilina-paladio: Electrosíntesis, caracterización y estudios de su actividad catalítica.

Multifunctional material based on polyaniline-palladium: Electrosynthesis, characterization and catalytical activity.

Angel Saúl Hernández-Muñoz,¹ Rosa Guadalupe Tenorio-Aguirre,¹ Arturo Reyes-Tolentino,¹ Rosa M. Sevillano-Arredondo,¹ Oracio Serrano¹

¹Departamento de Química, Sede Pueblito de Rocha, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato. oraciosinh@ugto.mx¹

Resumen

En el presente Verano de la Ciencia UG se logró realizar la electro-síntesis de tres nuevos composites a base de polianilina (PANI) conteniendo paladio, sobre grafito HB2, bajo condiciones atmosféricas. Los composites resultaron ser una estrategia efectiva para obtener catalizadores heterogéneos frente a la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura. Además, se mostró una tolerancia a la naturaleza de los grupos funcionales p.e. nitratos, aldehídos, anilina, entre otros, obteniendo de buenos a moderados rendimientos en la mayoría de las pruebas, aunado a la estabilidad y la opción viable de reciclado mediante filtración o centrifugado. Finalmente, el análisis de los voltamperogramas permite observar cambios significativos en la respuesta de los procesos redox derivados de la electrosíntesis, confirmando que los derivados de paladio se incorporaron adecuadamente en la matriz de polianilina.

Palabras clave: Polianilina; Paladio; Acoplamiento Suzuki-Miyaura; Materiales multifuncionales; Catálisis Heterogénea.

Introducción

Los polímeros conductores (PC's) son especies químicas de importancia y aplicaciones diversas. Lo anterior se debe a su estructura pi-conjugada y su capacidad para estabilizar o sufrir procesos de dopado con metales de transición o elementos del bloque *p* (Namsheer & Rout, 2021). La polianilina (PANI) es un polímero conductor que ha sido ampliamente estudiado en Química Orgánica, Catálisis y Ciencia de Materiales, derivado de su estructura conjugada, su capacidad de dopaje ácido-base y su versatilidad en reacciones redox (Sharma et al., 2024).

Se debe mencionar que existen tres formas principales de PANI según su estado de oxidación: leucoemeraldina (completamente reducida), emeraldina (parcialmente oxidada) y pernigranilina (completamente oxidada). La forma emeraldina, especialmente en su estado dopado con ácidos, es la más estable y conductora, lo que la convierte en la más útil para aplicaciones tecnológicas. Estas formas pueden interconvertirse mediante procesos redox, lo que permite modular sus propiedades eléctricas y ópticas. Dentro de las aplicaciones de las especies de PANI podemos encontrar que han sido empleadas como matrices para la síntesis de compuestos híbridos orgánico-inorgánicos, donde actúa como estabilizante y conductor de carga. Además, se ha explorado su uso como catalizador sólido reutilizable en reacciones como la condensación de Knoevenagel, la oxidación de alcoholes y la formación de enlaces C–C, gracias a su capacidad para transferir electrones y protones de forma controlada. También se ha utilizado como sensor molecular en reacciones orgánicas, permitiendo el monitoreo en tiempo real de cambios estructurales o de pH en medios reactivos (Viswanathan et al., 2022; Akande et al. 2021).

De manera particular, los derivados de PANI han sido modificados con especies de paladio (Pd), resultando en nuevos materiales con aplicaciones diversas, especialmente como catalizadores eficientes y reutilizables, dada su naturaleza heterogénea, en especial para la síntesis orgánica, resaltando precursores catalíticos eficientes en reacciones de acoplamiento C–C, como la de Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck y Sonogashira, obteniendo rendimientos buenos a excelentes, con condiciones de reacción más sostenibles p.e. menor carga del metal, tiempos de reacción y temperaturas bajas. Además, dichos catalizadores destacan por su actividad

comparable a la de sistemas homogéneos, pero con la ventaja de una fácil recuperación y menor generación de residuos metálicos, lo que los posiciona como una herramienta valiosa en la química verde y la síntesis de compuestos de interés farmacéutico e industrial. Por otro lado, las especies de Pd-PANI permiten estabilizar las nanopartículas, evitando su agregación y lixiviación, aunado a promover pasos de reacción cruciales del ciclo catalítico de acoplamientos C-C (adición oxidativa, transmetalación y eliminación reductiva). Parte de este proceso parece ocurrir mediante un mecanismo semi-homogéneo, donde las especies de Pd puede disolverse y volver a depositarse, combinando la eficiencia de la catálisis homogénea con la facilidad de recuperación de la heterogénea (Chen et al., 2015; Zenga et al., 2023).

La catálisis heterogénea permite llevar reacciones donde los centros activos de los catalizadores se encuentran en una fase diferente a la de los reactivos o sustratos, en tanto, en la catálisis homogénea los centros activos y sustratos se encuentran en la misma fase. Por lo tanto, los catalizadores heterogéneos son más fáciles de separar y por ende volver a ser utilizados en los procesos a nivel académico e industrial (Arai & Zhao, 2015; Shende, Saptal, & Bhanage, 2019).

Dicha cualidad de ser reciclados es la razón por la que estos son mayormente usados en la industria aunado a sus beneficios ambientales y económicos. En este contexto, los catalizadores heterogéneos basados en PANI han emergido como una alternativa prometedora, demostrado que las nanopartículas de Pd soportadas sobre PANI presentan alta eficiencia catalítica, buena tolerancia a grupos funcionales y excelente estabilidad en medios acuosos y alcalinos.

Recientemente, nuestro grupo de investigación reportó la electro-síntesis de especies de PANI contenido cobre (Cu) sobre grafito HB2. Dentro las aplicaciones potenciales de Cu-PANI encontramos, la química click para la obtención de triazoles, el censado de ácidos, la activación fotoquímica encendido-apagado de H_2O_2 y la degradación de colorantes (Sevillano-Arredondo et al., 2024; Pacheco-Álvarez et al., 2024). Como una extensión natural a nuestra investigación, en el presente proyecto se llevó a cabo la síntesis electroquímica mediante Voltámerometría Cíclica (VC) de una nueva especie de PANI-Pd sobre grafito HB2, utilizando una mezcla de acetonitrilo, agua, ácido sulfúrico, anilina y una fuente de paladio. La polimerización mediante la técnica de voltámerometría cíclica permitió el crecimiento controlado del polímero conductor sobre un electrodo de grafito HB2, simultáneamente al depósito el Pd, formando un sistema catalítico estable, adherido al soporte y con potencial para aplicaciones repetidas.

Resultados y discusión

Nuestro primer paso fue dirigido a obtener el composite PANI-HB2, experimento control, mediante una ruta de electrosíntesis mediante VC, de manera similar a la descrita previamente por nuestro grupo de investigación.⁹ El análisis de los resultados demuestra tres picos de oxidación, alcanzado valores de corriente superiores a los 40 mA para el pico de corriente ca. + 1.15 V (Figura 1, pico III). En tanto, para los picos de oxidación, se puede observar que el valor de mayor intensidad de corriente es de ca. - 35 mA a +0.25 V (Figura 1, pico IV).

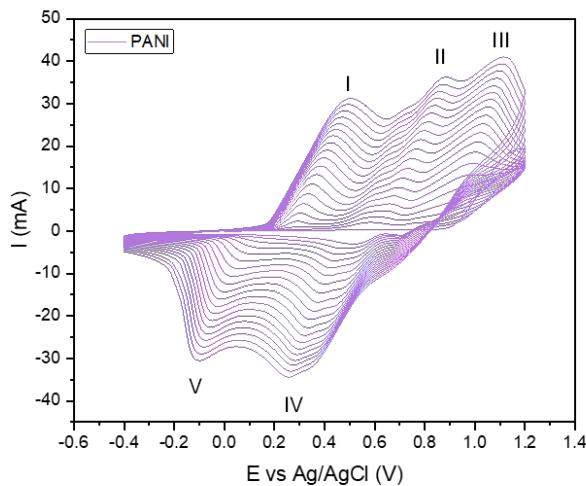


Figura 1. Voltámerograma derivado de la electrosíntesis del composite PANI-HB2.

El segundo paso fue dirigido a llevar a cabo la electrosíntesis del composite PANI-Pd (1) a base del $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$. Después de 20 ciclos, se puede observar un cambio en la intensidad de corriente generada por el Pd, aunado a un desplazamiento en los valores de los picos de oxidación y reducción. De manera particular, se observa un decaimiento en la intensidad de corriente llegando a un máximo ca. 30 mA a +1.15 V, durante el proceso de oxidación (pico III) y un aproximado de -22 mA a +0.2 V durante el proceso de reducción (pico IV).

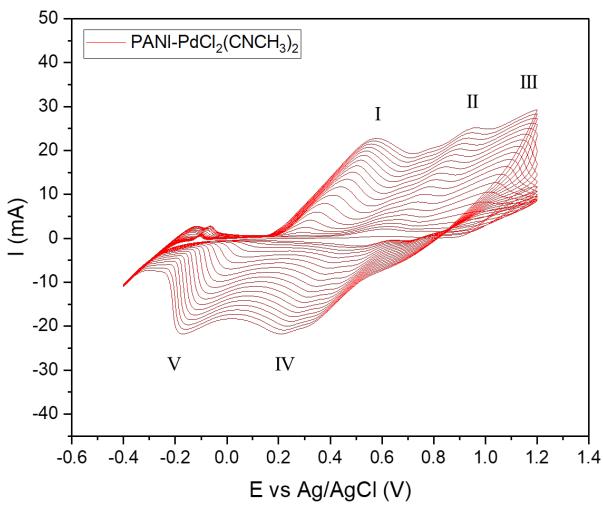


Figura 2. Voltamperograma derivado de la electrosíntesis del composite PANI-PdCl₂(CNCH₃)₂.

El siguiente paso fue dirigido a obtener el composite PANI-Pd(OAc)₂ (2) mediante el uso de $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ como fuente de Pd. De manera interesante, se observa una reducción en la intensidad llegando a un máximo aproximado de 30 mA ca. +1.2 V, durante el proceso de oxidación y a un aproximado de -25 mA ca. -0.2 V, durante el proceso de reducción (Figura 3).

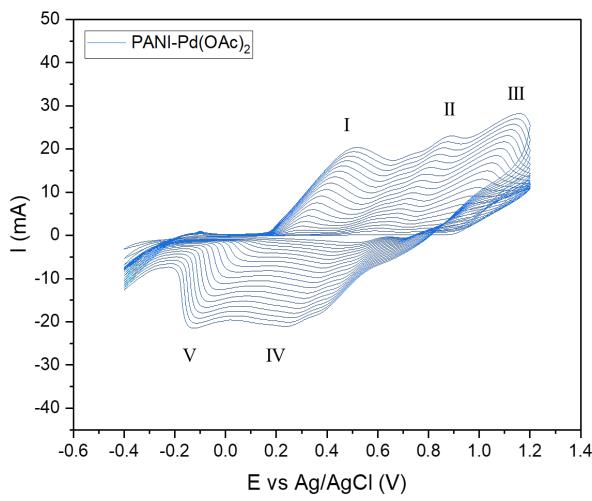


Figura 3. Voltamperograma derivado de la electrosíntesis del composite PANI-Pd(OAc)₂.

En la figura 4, se muestran los resultados correspondientes a la electrosíntesis del composite PANI-PdCl₂ (3), empleando el $[\text{PdCl}_2]$ como fuente de Pd. En analogía a lo observado en los composites anteriores, se puede observar diferencias notables en la intensidad de corriente y en los potenciales de oxidación/reducción, como consecuencia directa de la incorporación del complejo metálico. De manera general, se observa un decaimiento en los valores de las intensidades de corriente en comparación con el composite de PANI-HB2. Esto es, la corriente durante el proceso de oxidación alcanza un máximo aproximado de 35 mA ca. +1.2 V, mientras que durante la reducción llega a un mínimo de -25 mA ca. -0.15 V. Lo anterior, puede estar

relacionado con interacciones del paladio con los sitios activos derivados de la PANI, con la concomitante alteración en la eficiencia del dopado del sistema.

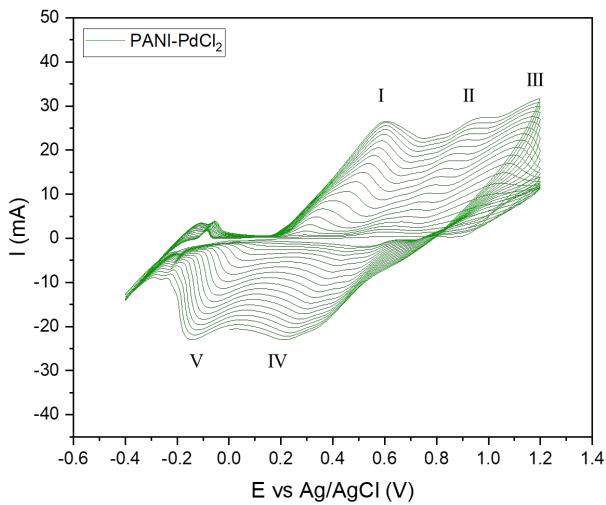


Figura 4. Voltamperograma derivado de la electrosíntesis del composite PANI-PdCl₂.

Como se mencionó anteriormente, los composites de PANI-Pd, han demostrado aplicaciones diversas en el área de la catálisis heterogénea. Así, nuestro siguiente objetivo fue dirigido a estudiar las propiedades catalíticas de nuestros diferentes composites de PANI-Pd (1-3) en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura (ver Tabla 1). La primera prueba catalítica se llevó a cabo empleando el composite PANI-Pd(NCCH₃) (1) para obtener el producto derivado del p-Br-benzaldehído y el ácido borónico derivado del difluoro-benceno (Entrada 1). Para nuestro deleite, se logró obtener el producto deseado con un 82 %, en base al análisis del espectro de protón de RMN. En tanto, al emplear el catalizador derivado de Pd acetato, el rendimiento de la reacción decae a un 30 % de rendimiento (Entrada 1b). Lo anterior nos permite descartar el uso de dicho precursor catalítico. La tercera prueba fue dirigida a estudiar la propiedad catalítica del composite PANI-PdCl₂ en la reacción de acoplamiento del derivado de m-Br-nitrobenceno con el ácido borónico mencionado (Entrada 2). Para nuestro deleite, se observa la formación del producto deseado con 80 % de rendimiento. En este punto, nuestro siguiente objetivo fue dirigido a estudiar la propiedad de reciclado del catalizador, observado un aceptable rendimiento después del experimento de reciclado (Entrada 2b). En la figura 5 se muestra al comparativo de los espectros de RMN de protón del producto esperado (espectro en color rojo) obtenido con nuestro composite y el obtenido con el acetonitrilo de paladio (espectro en color azul), donde podemos observar las señales esperadas para el fragmento del nitro-benceno (triplete, doble de doble, doble de triplete y triplete, de 8.5 a 7.5 ppm) y las correspondientes al anillo de difluoro-benceno (multiplete y triple de triple, de 7.2 a 6.8 ppm).

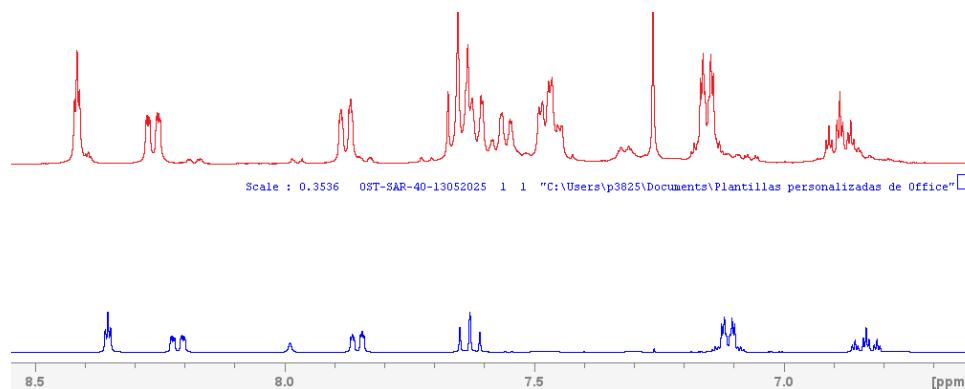
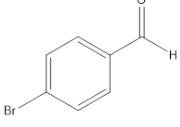
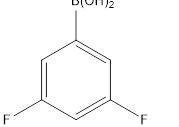
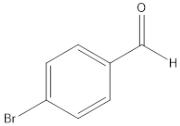
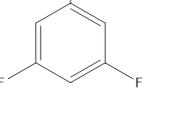
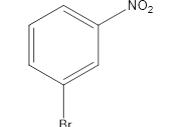
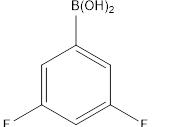
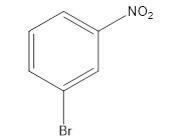
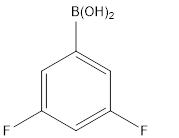
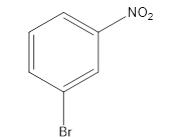
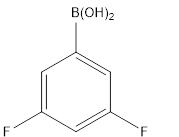
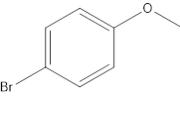
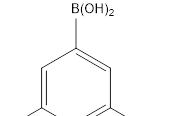
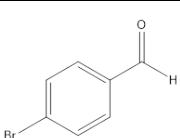
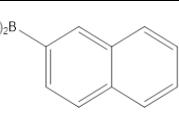
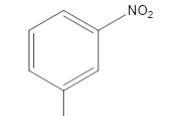
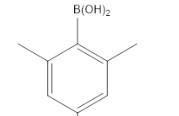
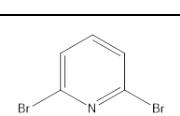
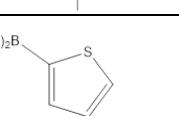


Figura 5. Comparativo de los espectros de RMN de protón del compuesto obtenido en la entrada 2b empleando el catalizador en fase heterogénea PANI-Pd(NCCH₃) (Espectro en color rojo) y el obtenido empleando en fase homogénea [PdCl₂(NCCH₃)₂] (Espectro en color azul).



Entrada	Sustratos		Catalizador	Rendimiento
1 (VUG-04)			PANI-Pd(NCCH ₃)	82 %
1b (VUG-05)			PANI-Pd(OAc) ₂	30 %
2 (VUG-03)			PANI-PdCl ₂	80 %
2b (VUG-09)			PANI-PdCl ₂ (Reciclado)	80 %
3 (VUG-19)			PANI-Pd(NCCH ₃) ₂	30 %
4 (VUG-18)			PANI-Pd(NCCH ₃) ₂	40 %
5 (VUG-27)			PANI-Pd(NCCH ₃) ₂	80 %
6 (VUG-28)			PANI-Pd(NCCH ₃) ₂	50 %
7 (VUG-29)			PANI-Pd(NCCH ₃) ₂	Trazas

El siguiente experimento fue dirigido a cambiar la naturaleza del grupo electro-atractor (NO₂) por uno electro-donador (-NH₂), observando una inesperada disminución en el rendimiento del producto deseado (Entrada

3). Lo anterior se puede atribuir al envenenamiento del catalizador por parte de la anilina. Resultado similar fue obtenido cuando se utiliza el p-Br-anisol como sustrato (Entrada 4). Al modificar la naturaleza del ácido borónico, empleando el derivado de naftilo (extensión de la conjugación-pi) o mesitilo (con mayor demanda estérica) conduce a un decremento en el rendimiento de la reacción (Entradas 5 y 6, respectivamente). Finalmente, al utilizar el derivado de dibromo-piridina con el borónico de tiofeno, conduce a la formación del producto deseado en forma de trazas (Entrada 7).

Conclusiones

Se logró realizar la electro-síntesis de nuevos composites a base de PANI conteniendo paladio, sobre grafito HB2, bajo condiciones atmosféricas. Los composites resultaron ser una estrategia efectiva para obtener catalizadores heterogéneos frente a la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura. Además, se mostró una tolerancia a la naturaleza de los grupos funcionales p.e. nitratos, aldehídos, anilina, entre otros, obteniendo de buenos a moderados rendimientos en la mayoría de las pruebas, aunado a la estabilidad y la opción viable de reciclado mediante filtración o centrifugado. El análisis de los voltamperogramas permite observar cambios significativos en la respuesta de los procesos redox derivados de la electrosíntesis, confirmando que los derivados de paladio se incorporaron adecuadamente en la matriz de polianilina. En las pruebas catalíticas de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura, los materiales mostraron buenos rendimientos (mayores a 80%) con distintos tipos de sustratos, lo que demuestra su versatilidad. Además, el hecho de que pudieran reciclarse al menos dos veces sin perder efectividad refuerza su valor como opción sustentable frente a otros sistemas más contaminantes o difíciles de recuperar. Cabe resaltar que, a diferencia de los composites basados en $PdCl_2$ y Pd-acetonitrilo, el derivado de Pd-acetato no mostró actividad catalítica significativa, lo cual destaca la importancia de la naturaleza del precursor metálico en el rendimiento del catalizador final.

Sección experimental

Método general para la electrosíntesis de los composites derivados de paladio. En una la celda se le añade $CNCH_3$, H_2O y H_2SO_4 (6.5, 3 y 0.5 mL, respectivamente). Posteriormente se añaden 2 mg del derivado de paladio ($PdCl_2$, paladio acetonitrilo o acetato) y 37 μL de anilina. La electrosíntesis se realiza utilizando un equipo Autolab, mediante el empleo de grafito HB2, alambre de platino y $Ag/AgCl$, como electrodo de trabajo, contra electrodo y electrodo de referencia, respectivamente. Mediante condiciones de voltamperometría cíclica, con una ventana electroquímica de +1.2 a -0.4 V, con una velocidad de barrido de 50 mV/s y 100 ciclos, se obtienen los composites deseados. El composite se lava con abundante agua y se deja secar a temperatura ambiente una noche.

Método general para llevar a cabo la reacción de Suzuki-Miyaura. Empleado la técnica Schlenk, una ampolla Young bajo atmósfera de nitrógeno se le añaden 100 mg del correspondiente haluro de arilo, 1.5 eq de ácido borónico, 1.5 eq de Na_2CO_3 , 0.02% y 0.03% mol de catalizador de PANI-Pd y de PPh_3 , respectivamente. Finalmente, se añaden 3 mL de una solución DMF/H_2O (2:1) y calentar a 140°C durante 24h. El producto deseado se obtiene mediante cristalización. La estructura propuesta se basa en el análisis de los experimentos de RMN de 1 y 2D.

Bibliografía

- Akande, G, et al. (2021). Advancement in the Production and Applications of Conductive Polymers (CPs). *Key Eng. Mater.*, 886, 12–29. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.886.12>.
- Arai, M, & Zhao, F, (2015). Metal Catalysts Recycling and Heterogeneous/Homogeneous Catalysis. *Catalysts*, 5, 868-870. <https://doi.org/10.3390/catal5020868>.
- Chen, Y, et al. (2015). Redox-induced in situ formation of Pd nanoparticles on surfaces of Fe_3O_4 /PANI core/shell hybrids as high-performance catalysts for Suzuki cross-coupling reactions. *Colloid. Polym. Sci.*, 293, 2301–2309. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3619-3>.

Pacheco-Álvarez, M.O.A., et al., (2024). Copper-PANI-graphite HB2 composite for eco-friendly efficient degradation of textile dyes: Advancements in wastewater treatment enhanced by solar radiation. *Chemosphere*, 336, 143537. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143537>.

Namsheer, K, & Rout, C. S, (2021). Conducting polymers:a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Adv.* 11, 5659–5697. <https://doi.org/10.1039/D0RA07800J>.

Sevillano-Arredondo, R.M, et al., (2024). Eco-Friendly Electrosynthesis of Cu-PANI-Pencil Composite: Enhanced Their Current Value, Acid Sensing, Click Chemistry and Turn On-Off Sunlight Photo-Catalytical H₂O₂ Activation. *ChemSusChem*, 18, e202400942. <https://doi.org/10.1002/cssc.202400942>.

Sharma, N, et al., (2024). A review on polyaniline and its composites: from synthesis to properties and progressive applications. *J. Mater. Sci.*, 59, 6206–6244. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09562-z>.

Shende, V.S., Septal, V.B., & Bhanage, B.M, (2019). Recent Advances Utilized in the Recycling of Homogeneous Catalysis *Chem. Rec.* 19, 2022– 2043. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800205>.

Viswanathan, A, et al., (2022). Influence of different dopants and redox forms of PANI in its crystal structure, morphology, electrochemical energy storage to variable extent, unique properties and kinetics. *Bull. Mater. Sci.*, 45, 60. <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02626-9>.

Zenga, Z, et al., (2023). Polyaniline-supported nano metal-catalyzed coupling reactions: Opportunities and challenges. *Chin. Chem. Lett.*, 34, 107728. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.08.008>.